

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-254820

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl. G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 07-084730

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1995

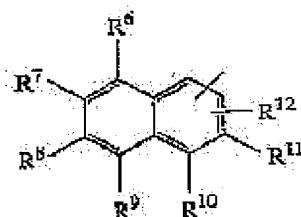
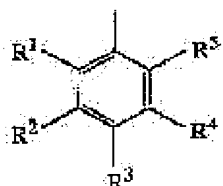
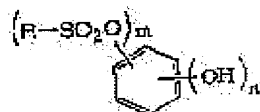
(72)Inventor : TANAKA HIDEYUKI

ABE NOBUNORI

SUGIMOTO TATSUYA

WADA YASUMASA

(54) RESIST COMPOSITION



(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resist material excellent in resist characteristics such as sensitivity, resolution and pattern shape and fit for lithography using far UV of short wavelength or KrF excimer laser light of short wavelength by incorporating a compd. having an acid-decomposable group and partial sulfonic ester of polyhydric phenol as a compd. which forms an acid when irradiated with active light.

CONSTITUTION: In this resist compsn. contg. a compd. having an acid-decomposable group and a compd. which forms an acid when irradiated with active light, the latter compd. is partial sulfonic ester of polyhydric phenol, preferably a compd. represented by formula I or II. In the formula I, R is a group represented by formula II, each of (m) and (n) is an integer of 1-5 and $m+n \leq 6$. In the formulae II, III, each of R1-R12 is H, halogen, hydroxyl or 1-3C straight chain or branched

alkyl. This resist compsn. is suitable especially for use as a positive type resist for fine working of a semiconductor device.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

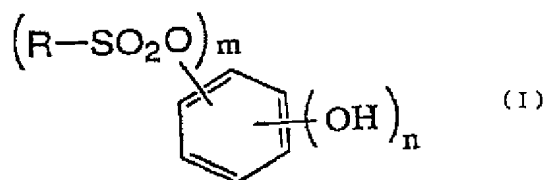
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A resist composition, wherein a compound which generates acid by the exposure of active light in a resist composition containing a compound which has an acidolysis nature group, and a compound which generates acid by the exposure of active light is partial sulfonic ester of polyhydric phenol.

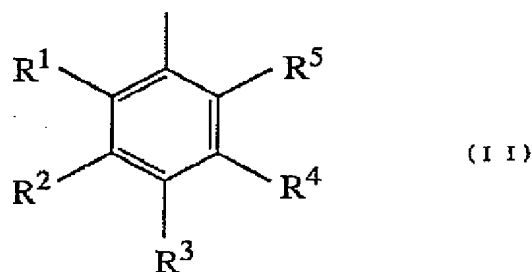
[Claim 2]Partial sulfonic ester of polyhydric phenol is general formula (I).

[Formula 1]



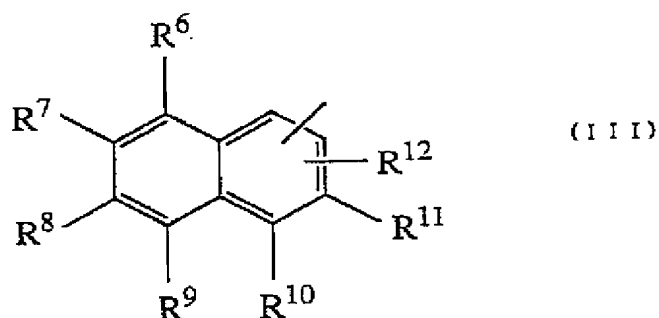
(The inside of formula (I) and R are following formula (II)s.)

[Formula 2]



(— formula (II) — R¹ - R⁵ are a straight chain of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, or the carbon numbers 1-3, or an alkyl group of branching inside.) — or following formula (III)

[Formula 3]



(— formula (III) — R⁶ – R¹² are a straight chain of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, or the carbon numbers 1–3, or an alkyl group of branching inside.) — it is — m and n are the integers of 1–5, respectively, and m+n is six or less. it is — the resist composition according to claim 1.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the radiation-sensitive constituent suitable as useful resist for the micro-machining of a semiconductor device using radiation called charged particle beams, such as far ultraviolet rays, such as an excimer laser, X-rays, and an electron beam, in more detail about a resist composition.

[0002]

[Description of the Prior Art] When manufacturing a semiconductor device, therefore, the picture has been acquired to the lithography technology which applies resist to a silicon wafer surface, builds a film, irradiates with light, forms a latent image, subsequently develops it and forms the picture of a negative or a positive. By the way, IC, LSI, and the art that forms a minute pattern of 0.5 micro or less in VLSI with high integration of a semiconductor, densification, and a miniaturization further are demanded. However, it is very difficult to be accurate and to form a minute pattern of 0.5 micrometer or less in the conventional lithography using a near ultraviolet ray and visible light, and it is remarkable. [of a fall of the yield] For this reason, in order to change to the conventional photo lithography using near ultraviolet ray light with a wavelength of 350–450 nm and to raise the resolution of exposure, The lithography technology using a short far ultraviolet ray (ultraviolet C), a krypton-fluoride laser (KrF excimer laser light; wavelength of 248 nm), an electron beam of wavelength, etc. is studied. The acid catalyst and the chemical amplification effect are used in the lithography technology using such a short wavelength far ultraviolet ray or KrF excimer laser light. As a chemical amplification system resist composition using such art, For example, the thing of three component systems which consist of substrate polymers, an acid generator (compound which generates acid by the exposure of active light), and an admiration acid substance, An alkali solubility group is protected and the thing of the two-component system which consists of resin and the acid generator of the type which removes a protective group by making into a catalyst the acid by which it was generated by light, and restores the alkali solubility of substrate polymers is known. Since micro processing is possible for such a chemical amplification system

resist composition, although it is supposed that it is promising as future resist, The request level of the characteristics, such as sensitivity, resolution, etching nature, and PED (post exposure delay time) stability, is high, and the conventional resist composition does not fully satisfy these characteristics. For this reason, development of the new resist composition which the balance of various characteristics was able to take was desired.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]If sulfonic ester of polyhydric phenol is used as an acid generator as a result of inquiring wholeheartedly under this conventional technology so that artificers may get a new resist composition, It finds out that the positive resist of a chemical amplification system excellent in resist characteristics, especially PED stability is obtained, and came to complete this invention based on this knowledge.

[0004]

[Means for Solving the Problem]In a resist composition which contains a compound which has an acidolysis nature group, and a compound which generates acid by the exposure of active light in this way according to this invention, A resist composition, wherein a compound which generates acid by the exposure of active light is partial sulfonic ester of polyhydric phenol is provided.

[0005]Hereafter, this invention is explained in full detail.

(1) A compound which has an acidolysis nature group used in compound this invention which has an acidolysis nature group, It decomposes under existence of acid originating in a compound which generates acid by the exposure of active light, and if it is a substance which raises solubility over an alkali developing solution of an irradiation part of active light, it will not be limited in particular.

[0006]As an example of a compound of having an acidolysis nature group, A compound which has an ether group, a compound which has an enal ether group, a compound which has an orthocarbonate group, A compound which has an acyl imino carbonate group, a compound which has a carbonate group, A compound which has C-O-C combination of a compound which has an orthoformate group, a compound which has an orthocarbonyl ester group, a compound which has a carbonyl ester group, etc. may be mentioned, and these compounds may be low molecular weight compounds, or may be high molecular compounds. Such a compound may be independent, or two or more kinds may be mixed and it may be used.

[0007]As an example of a high molecular compound of having a <high molecular compound which has acidolysis nature group> acidolysis nature group, A hydrogen atom of a phenolic hydroxyl group of p-polyvinyl phenol t-butyl group, t-amyl group, a t-butoxycarbonyl group, t-amyloxy carbonyl group, t-butoxy carbonylmethyl group, t-amyloxy carbonylmethyl group, A hydrogen atom of a phenolic hydroxyl group of resin replaced with a multi-substitution allyloxy carbonylmethyl group etc., and hydrogenation p-polyvinyl phenol t-butyl group, t-amyl group, a t-butoxycarbonyl group, t-amyloxy carbonyl group, t-butoxy carbonylmethyl group, t-amyloxy carbonylmethyl group, An 1,1-dimethyl- 2-propenyloxy carbonylmethyl group, a 1-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyl group, Resin etc. which were replaced by a 3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyl group etc., The resin;p-vinylphenol / p-t-butoxy styrene copolymer produced by introducing a specific acid instability group into a polymer, p-vinylphenol / p-t-amyloxy styrene copolymer, p-vinylphenol / p-t-butoxycarbonyloxy styrene copolymer, p-vinylphenol / p-t-amyloxy carbonyloxy styrene copolymer, p-vinylphenol / p-1,1-dimethyl- 2-propenyloxy carbonyl methyloxy styrene

copolymer, p-vinylphenol / p-1-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxy styrene copolymer, p-vinylphenol / p-3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxy styrene copolymer, p-vinylphenol / p-t-amyloxy styrene / ethyl methacrylate copolymer, p-vinylphenol / p-t-butoxycarbonyloxy styrene / ethyl methacrylate copolymer, p-vinylphenol / p-t-amyloxy carbonyloxy styrene / ethyl methacrylate copolymer, p - Vinylphenol / p-1,1-dimethyl- 2-propenyloxy carbonyl methyloxystyrene / ethyl methacrylate copolymer, p - Vinylphenol / p-1-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxystyrene / ethyl methacrylate copolymer, p - Vinylphenol / p-3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxystyrene / ethyl methacrylate copolymer, p - Vinylphenol / p-1,1-dimethyl- 2-propenyloxy carbonyl methyloxystyrene / 2-hydroxyethyl methacrylate copolymer, p - Vinylphenol / p-1-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxystyrene / 2-hydroxyethyl methacrylate copolymer, p - Vinylphenol / p-3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxystyrene / 2-hydroxyethyl methacrylate copolymer, p - Vinylphenol / p-1,1-dimethyl- 2-propenyloxy carbonyl methyloxystyrene / n-butyl methacrylate copolymer, p - Vinylphenol / p-1-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxystyrene / n-butyl methacrylate copolymer, p-vinylphenol / p-1,1-dimethyl- 2-propenyloxy carbonyl methyloxystyrene / 1-methylcyclohexyl methacrylate copolymer, p-vinylphenol / p-1-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxystyrene / 1-methylcyclohexyl methacrylate copolymer, p-vinylphenol / p-3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxystyrene / 1-methylcyclohexyl methacrylate copolymer, p-vinylphenol / 1-methyl cyclopentyl methacrylate copolymer, p-vinylphenol / 1-methylcyclohexyl methacrylate copolymer, p-vinylphenol / p-t-butoxystyrene / 1-methylcyclohexyl methacrylate copolymer, Copolymerization resin including a structural unit which has a protective group from which it is desorbed from acid, such as p-vinylphenol / p-t-amyloxy styrene / 1-methylcyclohexyl methacrylate copolymer, are mentioned.

[0008]A functional group decomposes under existence of acid and a high molecular compound which has these acidolysis nature groups serves as alkali solubility, although solubility over an alkali developing solution is controlled in itself by having a functional group. Therefore, when using a high molecular compound which has an acidolysis nature group, it is not necessary to necessarily add alkalis soluble resin but, and it can also be used combining alkali solubility phenol resin, such as novolak resin. In using alkali solubility phenol resin together, a high molecular compound which has an acidolysis nature group acts as a lysis inhibition agent to an alkali developing solution of alkali solubility phenol resin, and if it reacts with acid, it will come to act as a dissolution accelerator.

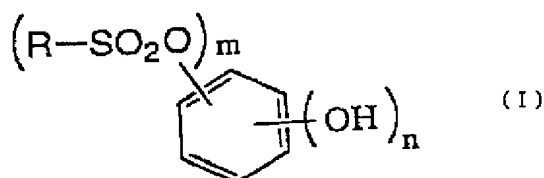
[0009]As a low molecular weight compound which has a <low molecular weight compound which has acidolysis nature group> acidolysis nature group, For example, t-butyl ghost of bisphenol A, t-amyl ghost, a t-butoxycarbonyl ghost, t-amyloxy carbonylation thing, t-butoxy carbonylmethyl ghost, t-amyloxy carbonylmethyl ghost, a multi-substitution allyloxy carbonylmethyl ghost, t-butyl ghost of trisphenol PA, t-amyl ghost, a t-butoxycarbonyl ghost, t-amyloxy carbonylation thing, t-butoxy carbonylmethyl ghost, t-amyloxy carbonylmethyl ghost, a multi-substitution allyloxy carbonylmethyl ghost, etc. can be mentioned. These low molecular weight compounds are usually used with alkali solubility phenol resin. A low molecular weight compound which has an acidolysis nature group acts as a dissolution retardant to an alkali developing solution of alkali solubility phenol resin, and if it reacts with acid, it will act as a dissolution accelerator.

[0010]In using a compound which has an acidolysis nature group mentioned above with alkali solubility phenol resin, it usually uses it at a rate of three to 100 weight section to alkalis-soluble-resin 100 weight

section. If pattern formation of this using rate becomes impossible in less than three weight sections and it exceeds 100 weight sections conversely, sensitivity will fall and it will become easy to generate *****.

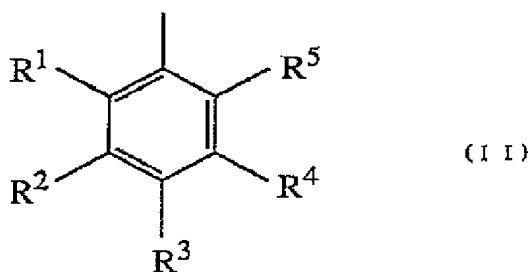
[0011](2) A compound (henceforth PAG) which generates acid by the exposure of active light used in compound this invention which generates acid by the exposure of active light is partial sulfonic ester of polyhydric phenol. As a sulfonic acid compound which forms polyhydric phenol and partial sulfonic ester, it is preferred that they are substitution good aromatic sulfonic acid or its derivative. As partial sulfonic ester of desirable polyhydric phenol, it is following formula (I).

[Formula 4]



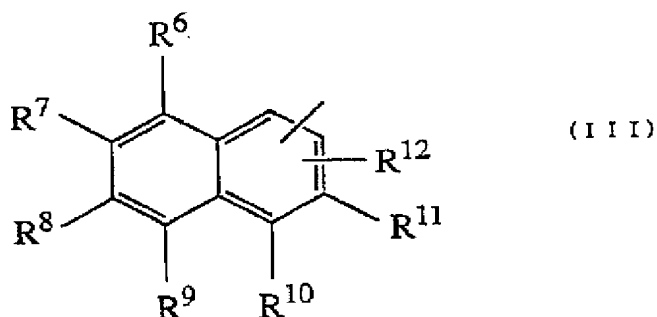
(The inside of formula (I) and R are following formula (II)s.)

[Formula 5]



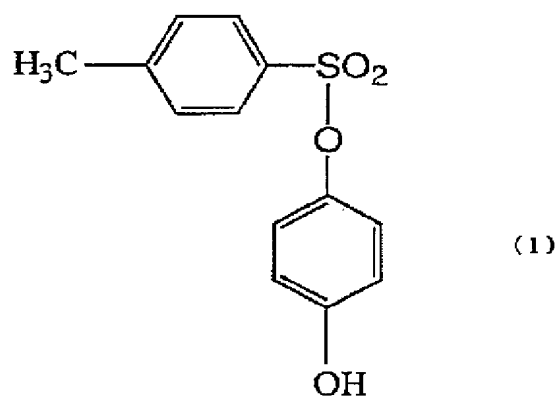
(— formula (II) — $\text{R}^1 - \text{R}^5$ are a straight chain of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, or the carbon numbers 1-3, or an alkyl group of branching inside.) — or following formula (III)

[Formula 6]

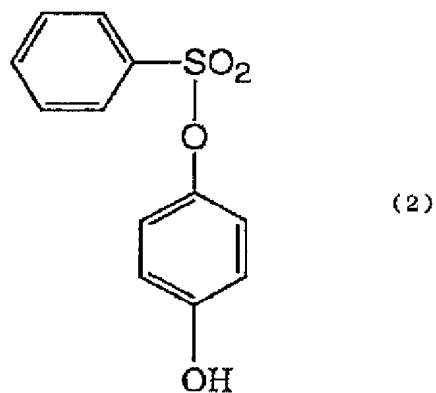


(— formula (III) — $\text{R}^6 - \text{R}^{12}$ are a straight chain of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, or the carbon numbers 1-3, or an alkyl group of branching inside.) — it is — m and n are the integers of 1-5, respectively, and $m+n$ is six or less. The compound expressed is mentioned. As an example of such a compound, the compound expressed with following formula (1) - (9) is mentioned.

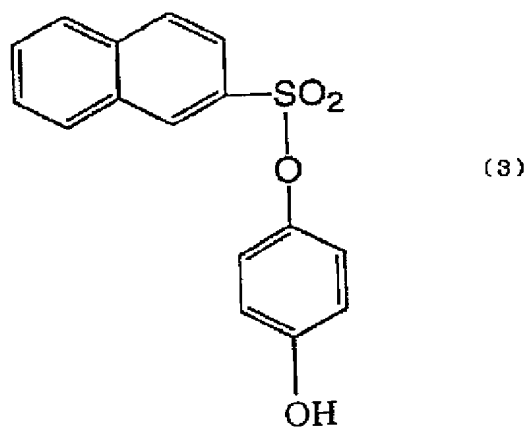
[Formula 7]



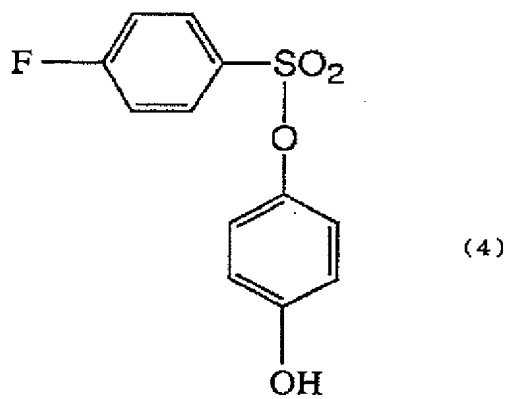
[Formula 8]



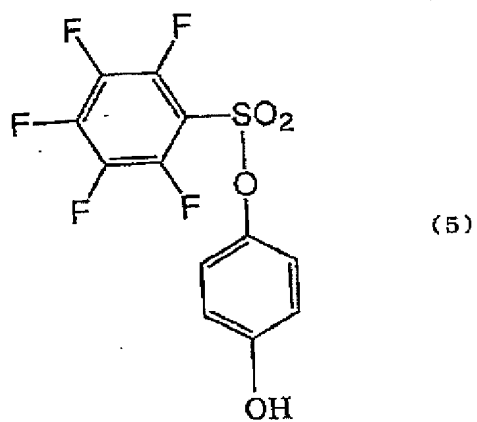
[Formula 9]



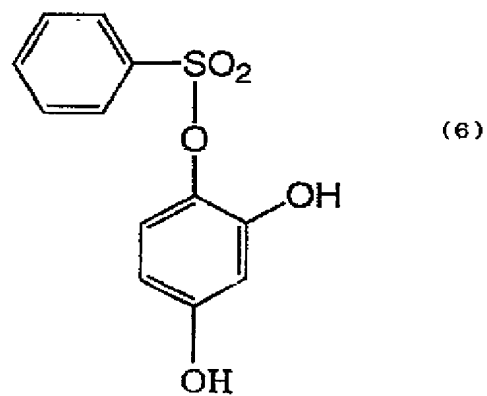
[Formula 10]



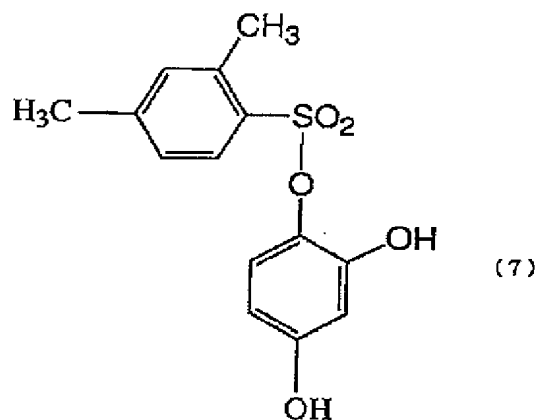
[Formula 11]



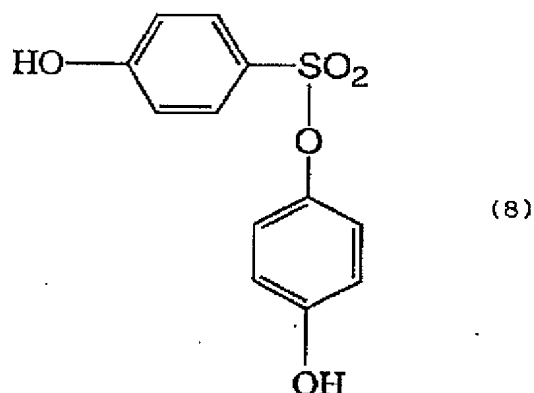
[Formula 12]



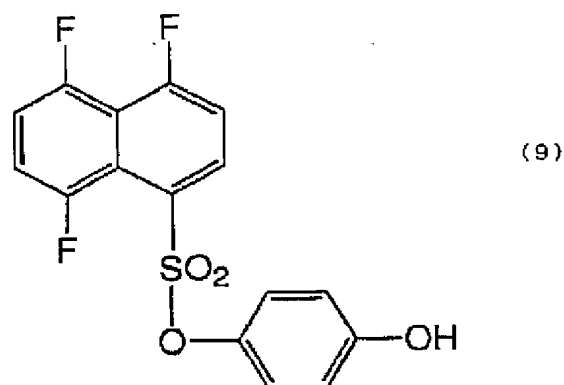
[Formula 13]



[Formula 14]



[Formula 15]



[0012]these compounds -- it may be independent, or two or more kinds may be combined, and it may use. In this invention, the using rate of partial sulfonic ester of polyhydric phenol as PAG, When using it combining the high molecular compound which has an acidolysis nature group and not using alkali solubility phenol resin together, it is usually one to 20 weight section preferably 0.1 to 50 weight section to the high molecular compound 100 weight section concerned. When using alkali solubility phenol resin together, it is usually one to 40 weight section preferably 0.1 to 50 weight section to the alkali solubility phenol resin 100 weight section concerned. If sensitivity falls in less than 0.1 weight sections, pattern formation becomes difficult and this using rate exceeds 50 weight sections, the dissolution rate of an unexposed part will increase, and

also when it is any, resist performance falls.

[0013] Partial sulfonic ester of polyhydric phenol which is PAG used by this invention has the outstanding character in which ***** of an exposure part by abundant combination which takes place by PAG used from the former does not arise. For this reason, if partial sulfonic ester of polyhydric phenol mentioned above instead of PAG, such as an onium salt system used from the former, is used, a thing which add in a large quantity and for which things can be carried out and sensitivity is raised as a result is more possible than the conventional PAG addition.

[0014] In a range (it is usually about 10 or less % of the weight preferably 20 or less % of the weight to partial sulfonic ester of polyhydric phenol) which does not spoil an effect of this invention in this invention, Things other than a compound mentioned above usually used as PAG can also be used together. As an example of PAG which can be used together, diazonium salt, ammonium salt, Sulfonium salt, such as iodonium salt, such as diphenyliodonium triflate, and triphenylsulfonium triflate, Onium salt, such as phosphonium salt, arsonium salt, and oxonium salt; Containing halogen triazine compound, A containing halogen benzophenone series compound, a containing halogen sulfo KISAIDO system compound, A containing halogen sulfone series compound, a containing halogen thiazole system compound, A containing halogen triazole compound, a containing halogen 2-pyrone system compound, In addition, a containing halogen heterocycle-like compound, a containing halogen aliphatic hydrocarbon compound, Halogenated compound; 1,2-benzoquinone diazido 4-sulfonic ester, such as a containing halogen aromatic hydrocarbon compound and a sulfonyl halide compound, Sulfonic ester of a quinone diazide derivative [like], such as 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic ester and 1,2-naphthoquinonediazide 5-sulfonic ester, and 1,2-benzoquinone 2-diazido 4-sulfonic acid chloride, 1,2-naphthoquinone 2-diazido 5-sulfonic acid chloride, 1,2-naphthoquinone 1-diazido 6-sulfonic acid chloride, Quinone diazide compounds, such as sulfonic acid chloride of quinone diazide derivatives, such as 1,2-benzoquinone 1-diazido 5-sulfonic acid chloride; Unreplaced, An alkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group which were replaced symmetrically or asymmetrically, alpha [which has an aromatic group or a heterocycle-like group], and alpha'-bis(sulfonyl)diazomethane compound; Unreplaced, An alkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group which were replaced symmetrically or asymmetrically, An alpha-carbonyl alpha'-sulfonyldiazomethane compound which has an aromatic group or a heterocycle-like group; Unreplaced, An alkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group which were replaced symmetrically or asymmetrically, Sulfone compounds, a disulfon compound which have an aromatic group or a heterocycle-like group; Carboxylate, Organic acid amide, such as organic acid ester; carboxylic amide, such as sulfonic ester and phosphoric ester, sulfonic acid amide, and amide phosphate; organic acid imide, such as carboxylic acidimide, sulfonic acidimide, and phosphoric acidimide, is mentioned.

[0015] (3) As alkali solubility phenol resin used in alkali solubility phenol resin this invention, For example, condensation reaction output of phenols and aldehyde, condensation reaction output of phenols and ketone, a vinyl phenol system polymer, an isopropenyl phenol system polymer, hydrogenation reaction output of these phenol resin, etc. can be mixed and used.

[0016] As an example of phenols used here, Phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,3-dimethylphenol, 2,4-dimethylphenol, 2,5-dimethylphenol, 3,4-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol, 2,3,5-trimethyl phenol, 3,4,5-trimethyl phenol, 2-t-butylphenol, 3-t-butylphenol, Phenols of monovalence, such as 4-t-butylphenol; 2-methyl resorcinol, Polyhydric phenol; 2-methoxy phenol, such as 4-methyl resorcinol, 5-methyl resorcinol,

and 4-*t*-butyl catechol, 3-methoxy phenol, 2-propylphenol, 3-propylphenol, 4-propylphenol, 2-isopropyl phenols, 3-isopropyl phenols, A partial etherification thing of polyhydric phenol, such as 4-isopropyl phenols, 2-methoxy-5-methyl phenol, 2-*t*-butyl-5-methyl phenol, Timor, and isoTimor, etc. are illustrated.

[0017]As an example of aldehyde, formalin, paraformaldehyde, A trioxane, acetaldehyde, propylaldehyde, benzaldehyde, Phenylacetaldehyde, alpha-phenylpropyl aldehyde, beta-phenylpropyl aldehyde, O-hydroxybenzaldehyde, m-hydroxybenzaldehyde, p-hydroxybenzaldehyde, o-chlorobenzaldehyde, m-chlorobenzaldehyde, p-chlorobenzaldehyde, o-nitrobenzaldehyde, m-nitrobenzaldehyde, p-nitrobenzaldehyde, o-methylbenzaldehyde, m-methylbenzaldehyde, p-methylbenzaldehyde, p-ethylbenzaldehyde, p-n-butylbenzaldehyde, terephthalaldehyde, etc. are illustrated. As an example of ketone, acetone, methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, diphenyl ketone, etc. are illustrated. These compounds can be independent or can also be used combining two or more kinds. Such condensation reaction output can be acquired by making a conventional method, for example, phenols, aldehyde, or ketone react under acid catalyst existence.

[0018]A vinyl phenol system polymer is what is chosen from a homopolymer of vinylphenol, and a copolymer of vinylphenol and a copolymerizable ingredient, Isopropenyl phenol system polymers are a homopolymer of isopropenylphenol, and a copolymer of isopropenylphenol and a copolymerizable ingredient. As an example of vinylphenol, isopropenylphenol, and a copolymerizable ingredient, acrylic acid, methacrylic acid, styrene, a maleic anhydride, maleic acidimide, vinyl acetate, acrylonitrile, these derivatives, etc. are illustrated. A copolymer is obtained by a well-known method. Hydrogenation reaction output of phenol resin dissolves a conventional method, for example, the above-mentioned phenol resin, in an organic solvent, and is acquired by performing hydrogenation under existence of a homogeneous system or a heterogeneous catalyst. A hydrogenation rate is 0.1 to 70% of usually 3 to 40% still more preferably 1 to 50% preferably. If a hydrogenation rate exceeds 70%, the alkali solubility of resin falls and it is unsuitable as substrate polymers for resist. Even when it is independent, it is used, but two or more kinds may be mixed and these alkali solubility phenol resin may be used.

[0019]In order to improve development nature, preservation stability, heat resistance, etc. if needed to a resist composition of this invention, For example, a copolymer with styrene, acrylic acid, methacrylic acid, or a maleic anhydride, a copolymer of an alkene and a maleic anhydride, a vinyl alcohol polymer, a vinyl-pyrrolidone polymer, rosin, a shellac, etc. can be added.

[0020]In this invention, it is made to dissolve in a solvent and a resist composition which consists of said resin and PAG is used. Can use a solvent and what is generally used as a solvent for resist compositions as an example, Ketone; n-propanol, such as acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, and cyclopentanone, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, Alcohols, such as cyclohexanol; Ethyleneglycol dimethyl ether, Ether, such as ethylene glycol diethylether and dioxane; Ethyleneglycol dimethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, Alcoholic ether, such as propylene glycol monoethyl ether; Propyl formate, Butyl formate, propyl acetate, butyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, Ester species; alpha-oxyethyl propionates, such as methyl butyrate and ethyl butylate, Hydroxy acid ester species, such as alpha-oxyethyl propionate, 2-methoxy methyl propionate, and 2-methoxy ethyl propionate; A cellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, a propyl cellosolve acetate, Cellosolve ester species, such as butyl-cellosolve acetate; Propylene glycol,

Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycols, such as propylene glycol monobutyl ether; Diethylene glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, diethylene-glycols [, such as diethylene-glycol diethylether,]; — halogenated hydrocarbon [, such as trichloroethylene]; — toluene. Aromatic hydrocarbon, such as xylene; polar solvents, such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methylacetamide, and N-methyl pyrrolidone, etc. are illustrated, and these may be independent, or may mix two or more kinds, and may use.

[0021]An additive agent with compatibility, such as what is generally added by resist composition as an additive agent, for example, a surface-active agent, preservation stabilizer, a sensitizer, a striae SHON inhibitor, and a low molecule phenolic compound, can be made to contain in this invention.

[0022]Although a resist composition of this invention usually uses an alkaline aqueous solution as an alkali developing solution, As an example, sodium hydroxide, a potassium hydrate, a sodium silicate, Solution of inorganic alkali, such as ammonia; Solution; diethylamine of primary amines, such as ethylamine and propylamine, Solution of secondary amines, such as dipropyl amine; Solution; diethylethanamine of tertiary amines, such as trimethylamine and triethylamine, Solution of alcohol amines, such as triethanolamine; Tetramethylammonium hydroxide, Tetraethylammoniumhydroxide, trimethyl hydroxymethyl ammonium hydroxide, Solution of quaternary ammonium hydroxide, such as triethylhydroxymethyl ammonium hydroxide and trimethylhydroxyethylammonium hydroxide, etc. are mentioned. Water soluble organic solvents, such as methanol, ethanol, propanol, and ethylene glycol, a surface-active agent, a dissolution retardant of resin, etc. can be added to the above-mentioned alkaline aqueous solution if needed.

[0023]After applying a resist solution in which a solvent was made to dissolve a resist composition of this invention to substrate faces, such as a silicon wafer, with a conventional method, a resist film can be formed by carrying out dry removal of the solvent. Especially as a coating method at this time, the object for prizes of the spin coating is carried out. Thus, as a source of exposure used for an obtained resist film by exposure for making a pattern form, a far ultraviolet ray, KrF excimer laser light, X-rays, an electron beam, etc. are mentioned. A deprotection reaction is made to end by heat-treating after exposure (after-exposure bake).

[0024]

[Example]A reference example, a synthetic example, and an example are given to below, and this invention is explained to it still more concretely. The part in each example and % are weight references as long as there is no notice especially.

[0025](Reference example 1) 3-methyl-2-butenyl The synthetic 3-methyl-2-butene-1-ol (0.51 mol) of bromo acetate, 51.6 g (0.51 mol) of triethylamine, and 300 ml of dichloromethane were taught to one liter flask, and it cooled at 0 °C. Stirring this under 0 °C, the bromoacetyl star's picture 100.9g (0.50 mol) was dropped over 1 hour, and also stirring was continued at the room temperature for 3 hours. Solid content is filtered from the obtained reaction mixture, and it distills after 3 times rinsing, and is 66.5 g of 3-methyl-2-butenyl. Bromo acetate was obtained.

[0026](Synthetic example 1) 4-(3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methoxy) styrene / 4-hydroxystyrene / n-butyl 72.1 g (0.60 mol) of methacrylate polymer ** polymerization process 4-hydroxystyrene, n-butyl 17.0 g (0.12 mol) of methacrylate, azobisisobutyronitrile 1.5 g (0.009 mol) and 150 ml of dioxane were taught to a 500-ml flask, and stirring was performed at 80 °C under the nitrogen air current for 20 hours. The obtained

reaction mixture was supplied to 5 l. of xylene, and the produced precipitation was filtered. The obtained solid content was dissolved in 200 ml of diethylether, it supplied to 3 l. of n-hexane, and the produced precipitation was filtered (reprecipitation operation). It dries, after repeating this reprecipitation operation 3 times, and they are 23.6 g of 4-hydroxystyrene / n-butyl. The methacrylate polymer was obtained. The obtained polymer was $M_w=5,600$ as a result of GPC analysis. They are 4-hydroxystyrene / n-butyl as a result of $^1\text{H-NMR}$ spectrum analysis. The polymerization ratio of the methacrylate polymer was 68/32.

[0027]** 4-hydroxystyrene / n-butyl methacrylate polymer 23.6g, and 150 ml of acetone which were obtained by the ornamentation process point were taught to a 500-ml flask, and it was made to dissolve. 3-methyl-2-butenyl obtained by the reference example 1 to this 7.7 g (0.037 mol) of bromo acetate, the anhydrous potassium carbonate 6.9g (0.05 mol), and 8.3 g (0.05 mol) of potassium iodide were added, and stirring was performed at 50 ** for 8 hours. After removing salts from the obtained reaction mixture, it supplied to 5 l. of n-hexane, and the produced settlings were filtered. The obtained solid content was dissolved in 100 ml of diethylether, it supplied to 5 l. of hexane, and the produced precipitation was filtered (reprecipitation operation). It dries, after repeating this reprecipitation operation twice, and they are 28.3 g of 4-(3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxy) styrene / 4-hydroxystyrene / n-butyl. The methacrylate copolymer was obtained. The obtained polymer was $M_w=5,660$ as a result of GPC analysis. They are 4-(3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxy) styrene / 4-hydroxystyrene / n-butyl as a result of $^1\text{H-NMR}$ spectrum analysis. The ratios of methacrylate were 23/49/28.

[0028](Synthetic example 2) 4-(3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxy) styrene / 4-hydroxystyrene / 2-hydroxyethyl Methacrylate polymer ** polymerization process 2-hydroxyethyl 15.6 g (0.12 mol) of methacrylate. It uses and also is 22.2 g of 2-hydroxyethyl by the same operation as synthetic example 1**. Methacrylate / 4-hydroxystyrene polymer was obtained. The obtained polymer was $M_w=6,300$ as a result of GPC analysis. The polymerization ratio of 4-hydroxystyrene / 2-hydroxyethyl methacrylate polymer was 74/26 as a result of $^1\text{H-NMR}$ spectrum analysis.

** Use 4-hydroxystyrene / 2-hydroxyethyl methacrylate polymer 22.2g obtained by the ornamentation process point, and also. It dries by the same operation as synthetic example 1**, and they are 26.5 g of 4-(3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxy) styrene / 4-hydroxystyrene / 2-hydroxyethyl. The methacrylate copolymer was obtained. The obtained polymer was $M_w=6,350$ as a result of GPC analysis. They are 4-(3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyloxy) styrene / 4-hydroxystyrene / 2-hydroxyethyl as a result of $^1\text{H-NMR}$ spectrum analysis. The ratios of methacrylate were 23/52/25.

[0029](Synthetic example 3) Bisphenol A 24.8 g (0.12 mol) of synthetic 3-methyl-2-butenylbromo acetate of bis(3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyl)ether, Bisphenol A After teaching 11.4 g (0.05 mol) to a 300-ml flask and making it dissolve in DMF100ml, the anhydrous potassium carbonate 16.6g (0.12 mol) and the iodine potassium 19.9g (0.12 mol) were added, and stirring was performed at 40 ** for 10 hours. Reaction mixture was cooled after that and filtration and concentration of salts were performed. Make it dissolve in 100 ml of dichloromethane, and the obtained rough product A 5% potassium hydroxide solution, A saturation salt solution washes 3 times, respectively, magnesium sulfate performs solvent distilling out after desiccation, and it is 14.7 g of bisphenol A. Bis(3-methyl-2-butenyl oxycarbonyl methyl)ether was obtained.

[0030](Examples 1-9, comparative examples 1-2) Make into ten copies or a comparative example 100 copies of substrate polymers, and the compound expressed with said formula (1) - (4) as an acid generator, and

Five copies of triphenylsulfonium triflate, And the resist solution of the presentation which dissolves 0 or 40 copies, and 0.01 copy of fluorochemical surfactant in 440 copies of ethyl lactates, filters the dissolution retardant obtained in the synthetic example 3 with the 0.1-micrometer filter made from polytetrafluoroethylene (made by Nihon Millipore), and is shown in Table 1 was prepared. tBu-ized PVP of the column of resin in Table 1 is t-butyl acetate refining poly (4-vinylphenol) (the weight average molecular weight (Mw) by GPC analysis is 6,000) prepared in accordance with the method of Example 1 given in JP,5-249673,A. After carrying out the spin coat of each resist solution on a silicon wafer, the resist film of 1.0 micrometer of thickness was formed by performing bake for 90 seconds at 90 **. This wafer was exposed using REKUCHIRU for a test with the KrF excimer stepper (NA=0.45). Subsequently, after performing bake for 60 seconds at 90 **, tetramethylammonium hydroxide solution performed the immersion phenomenon for 1 minute, and the positive type pattern was obtained. A result is shown in Table 1. Sensitivity measured the case (column of "sensitivity **" in front) where bake was carried out to the case (column of "sensitivity **" in front) where bake is carried out immediately after exposure, after after-exposure 20-minute progress, respectively. Resolution and pattern shape are the measurement data of the bake after exposure 20-minute progress.

[0031]

[Table 1]

(表 1)

		レジスト組成			評価結果			
		基材 高分子	酸発生剤	溶解抑 止剤 *1	感度① *2	感度② *2	解像度 *3	パターン 形状*4
実 施 例	1	合成例 1	式 (1)	0部	15	15	0.250	良好
	2	合成例 1	式 (2)	0部	14	14	0.275	良好
	3	合成例 1	式 (3)	0部	14	14	0.250	良好
	4	合成例 1	式 (3)	40部	18	19	0.275	良好
	5	合成例 2	式 (2)	0部	16	16	0.275	良好
	6	合成例 2	式 (3)	0部	15	15	0.250	良好
	7	合成例 2	式 (4)	0部	12	12	0.275	良好
	8	tBu化PVP	式 (2)	0部	13	14	0.275	良好
	9	tBu化PVP	式 (3)	0部	13	14	0.250	良好
比 較 例	1	合成例 1	*5	40部	7	18	0.325	不良
	2	合成例 1	*5	0部	12	25	0.350	不良

*1 溶解抑止剤は合成例3で得た化合物の添加量で表示。

*2 単位はmJ。

*3 単位はμm。

*4 パターン形状は側壁が垂直でボトム部分がきれいな場合を良好、T-トップ形状で側壁が垂直ではなくボトム部分に現像残が多い場合を不良とした。

*5 酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレートを使用。

[0032]When the resist composition which added partial sulfonic ester of polyhydric phenol as PAG was used from this result, PED stability was good, and it turned out that ideal sensitivity and high resolution nature and good pattern shape are acquired.

[0033](Example 10) As 100 copies of resin obtained in the synthetic example 1 as substrate polymers, and an acid generator, as the compound or comparative example of a formula (3) Two copies of triphenylsulfonium triflate (onium salt system PAG), Five copies, ten copies, 20 copies or 30 copies, and 0.01 copy of fluorochemical surfactant were dissolved in 440 copies of ethyl lactates, it filtered with the 0.1-micrometer filter made from polytetrafluoroethylene (made by Nihon Millipore), and the resist solution was prepared. Using this resist solution, the positive type pattern was obtained by the same method as Example 1, and the existence of ***** was checked. As a result, as for partial sulfonic ester of polyhydric phenol, ***** was considerably accepted by ten copies at onium salt system PAG to the pattern with a good pattern having been obtained with any addition, and ***** not having been accepted.

[0034]

[Effect of the Invention]In this way, according to this invention, it excels in resist characteristics, such as sensitivity, definition, and pattern shape, and a resist material suitable for the lithography using the short far ultraviolet ray and KrF excimer laser light of wavelength is obtained. Especially the resist composition of this invention is preferred as a positive resist for micro processing of a semiconductor device.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-254820

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3
	7/039	5 0 1	7/039	5 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-84730

(22) 出願日 平成7年(1995)3月16日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 田中 秀行

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 阿部 信紀

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 杉本 達也

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 新規な感放射線性レジスト組成物を提供する。

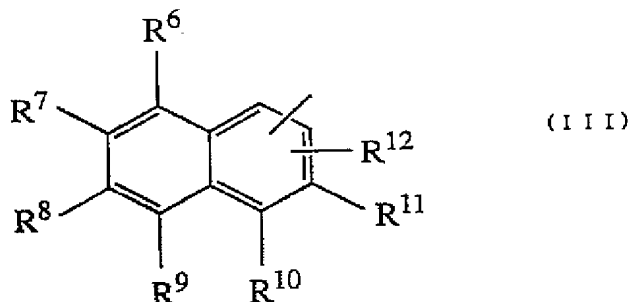
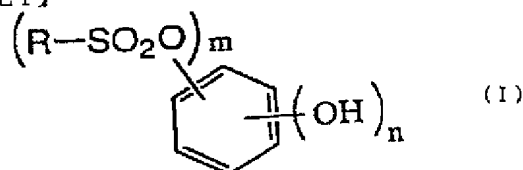
【構成】 酸分解性を有する化合物及び多価フェノールの部分スルホン酸エステルを含むレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸分解性基を有する化合物、及び活性光線の照射により酸を生成する化合物を含有するレジスト組成物において、活性光線の照射により酸を生成する化合物が多価フェノールの部分スルホン酸エステルであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 2】 多価フェノールの部分スルホン酸エステルが一般式 (I)

【化 1】



(式 (III) 中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{12}$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基または炭素数 1～3 の直鎖もしくは分岐のアルキル基である。) であり、 m および n はそれぞれ 1～5 の整数であり、かつ $m+n$ は 6 以下である。) である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

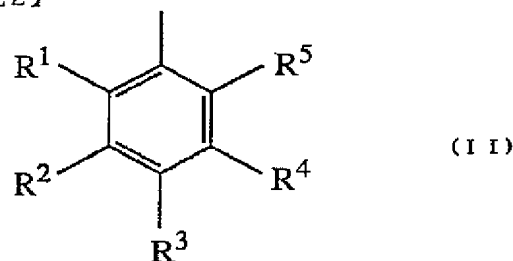
【産業上の利用分野】 本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、エキシマレーザーなどの遠紫外線、X線、電子線などの荷電粒子線といった放射線を用いる半導体素子の超微細加工に有用なレジストとして好適な感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子を製造する場合、シリコンウエハ表面にレジストを塗布して感光膜をつくり、光を照射して潜像を形成し、ついでそれを現像してネガまたはポジの画像を形成するリソグラフィ技術によって画像を得ている。ところで、IC、LSI、さらにVLSIへと半導体の高集積化、高密度化、小型化に伴って、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら近紫外線、可視光線を用いる従来のリソグラフィでは精度よく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを形成することはきわめて困難であり、歩留りの低下も著しい。このため、波長 350～450 nm の近紫外線光を利用する従来のフォトリソグラフィに替えて、露光の解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線

(式 (I) 中、 R は次式 (II)

【化 2】



(式 (II) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基または炭素数 1～3 の直鎖もしくは分岐のアルキル基である。) または次式 (III)

【化 3】

(短波長紫外線)、クリプトンフッ素レーザー (KrFエキシマレーザー光; 波長 248 nm) や電子線などを用いるリソグラフィ技術が研究されている。このような短波長遠紫外線や KrFエキシマレーザー光を用いるリソグラフィ技術では、酸触媒と化学増幅効果を利用している。このような技術を用いる化学増幅系レジスト組成物としては、たとえば、基材高分子、酸発生剤 (活性光線の照射により酸を発生する化合物) および感酸物質とからなる 3 成分系のものや、アルカリ可溶性基を保護し、光により発生した酸を触媒として保護基を外して基材高分子のアルカリ可溶性を復元するタイプの樹脂と酸発生剤とからなる 2 成分系のものが知られている。このような化学増幅系レジスト組成物は微細加工が可能のため、将来のレジストとしては有望であるとされているものの、感度・解像度・エッチング性・PED (post exposure delay time) 安定性などの特性の要求レベルは高く、従来のレジスト組成物はこれらの特性を十分に満足するものではない。このため諸特性のバランスのとれた新規なレジスト組成物の開発が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 かかる従来技術のもとで、発明者らは、新規なレジスト組成物を得るべく鋭意研究した結果、酸発生剤として多価フェノールのスルホン酸エステルを用いると、レジスト特性、特に PED 安定性に優れた化学増幅系のポジ型レジストが得られるこ

とを見だし、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、酸分解性基を有する化合物、及び活性光線の照射により酸を生成する化合物を含有するレジスト組成物において、活性光線の照射により酸を生成する化合物が多価フェノールの部分スルホン酸エステルであることを特徴とするレジスト組成物が提供される。

【0005】以下、本発明について詳述する。

(1) 酸分解性基を有する化合物

本発明において用いられる酸分解性基を有する化合物は、活性光線の照射により酸を生成する化合物に由来する酸の存在下で分解し、活性光線の照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を向上させる物質であれば、特に限定されるものではない。

【0006】酸分解性基を有する化合物の具体例としては、エーテル基を有する化合物、エノールエーテル基を有する化合物、オルソカーボネート基を有する化合物、アシルイミノカーボネート基を有する化合物、カーボネート基を有する化合物、オルソフオーメート基を有する化合物、オルソカルボニルエステル基を有する化合物、カルボニルエステル基を有する化合物などのC-O-C結合を有する化合物が挙げられ、これらの化合物は低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。また、このような化合物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0007】＜酸分解性基を有する高分子化合物＞酸分解性基を有する高分子化合物の具体例としては、p-ポリビニルフェノールのフェノール性水酸基の水素原子をt-ブチル基、t-アミル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミルオキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、t-アミルオキシカルボニルメチル基、多置換アリルオキシカルボニルメチル基などで置換した樹脂、水素添加p-ポリビニルフェノールのフェノール性水酸基の水素原子をt-ブチル基、t-アミル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミルオキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、t-アミルオキシカルボニルメチル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチル基、1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル基、3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル基などで置換した樹脂など、重合体に特定の酸不安定性基を導入して得られる樹脂；p-ビニルフェノール/p-t-ブトキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-t-アミルオキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-t-アミルオキシカルボニルオキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-1, 1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニルメ

チルオキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-t-アミルオキシスチレン/エチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン/エチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-t-アミルオキシカルボニルオキシスチレン/エチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1, 1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン/エチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1, 1-ジメチル-2-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン/エチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1, 1-ジメチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン/エチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン/エチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1, 1-ジメチル-2-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1, 1-ジメチル-2-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1, 1-ジメチル-2-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-1-メチルシクロペンチルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-t-ブトキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/p-t-アミルオキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体など、酸で脱離する保護基を有する構造単位を含む共重合樹脂などが挙げられる。

【0008】これらの酸分解性基を有する高分子化合物は、官能基を有していることにより、それ自体アルカリ現像液に対する溶解性が抑制されているが、酸の存在下

で官能基が分解し、アルカリ可溶性となる。従って、酸分解性基を有する高分子化合物を用いる場合にはアルカリ可溶性樹脂を必ずしも添加する必要はないが、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂と組み合わせて使用することもできる。アルカリ可溶性フェノール樹脂を併用する場合には、酸分解性基を有する高分子化合物は、アルカリ可溶性フェノール樹脂のアルカリ現像液に対する溶解阻止剤として作用し、酸によって反応すると溶解促進剤として作用するようになる。

【0009】＜酸分解性基を有する低分子化合物＞酸分解性基を有する低分子化合物としては、例えばビスフェノールAの α -ブチル化物、 α -アミル化物、 α -ブトキシカルボニル化物、 α -アミルオキシカルボニル化物、 α -ブトキシカルボニルメチル化物、 α -アミルオキシカルボニルメチル化物、多置換アリルオキシカルボニルメチル化物、トリスフェノールPAの α -ブチル化物、 α -アミル化物、 α -ブトキシカルボニル化物、 α -アミルオキシカルボニル化物、 α -ブトキシカルボニルメチル化物、 α -アミルオキシカルボニルメチル化物、多置換アリルオキシカルボニルメチル化物などを挙

げることができる。これらの低分子化合物は、通常アルカリ可溶性フェノール樹脂と共に使用される。酸分解性基を有する低分子化合物は、アルカリ可溶性フェノール樹脂のアルカリ現像液に対する溶解抑止剤として作用し、酸によって反応すると溶解促進剤として作用する。

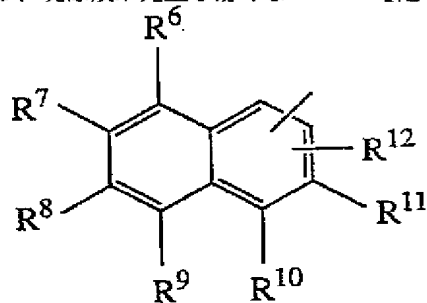
【0010】上述してきた酸分解性基を有する化合物をアルカリ可溶性フェノール樹脂と共に使用する場合に

は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常3

～100重量部の割合で使用する。この使用割合が3重

量部未満ではパターン形成が不可能となり、逆に100

重量部を越えると感度が低下し、現像残が発生し易くな



(式(I I I)中、R⁶～R¹²は水素原子、ハロゲン原子、水酸基または炭素数1～3の直鎖もしくは分岐のアルキル基である。)であり、mおよびnはそれぞれ1～5の整数であり、かつm+nは6以下である。)で表される化合物が挙げられる。このような化合物の具体例としては、次式(1)～(9)で表される化合物が挙げられる。

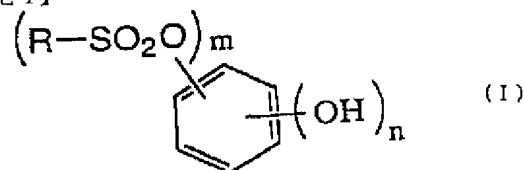
【化7】

る。

【0011】(2) 活性光線の照射により酸を生成する化合物

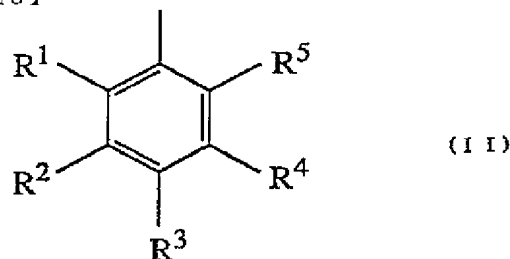
本発明において用いられる活性光線の照射により酸を生成する化合物(以下、PAGという)は、多価フェノールの部分スルホン酸エステルである。多価フェノールと部分スルホン酸エステルを形成するスルホン酸化合物としては、置換可芳香族スルホン酸またはその誘導体であるのが好ましい。好ましい多価フェノールの部分スルホン酸エステルとしては、次式(I)

【化4】



(式(I)中、Rは次式(I I))

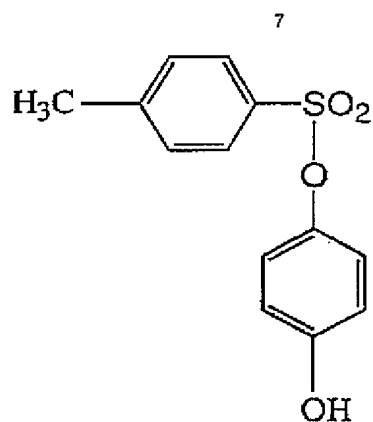
【化5】



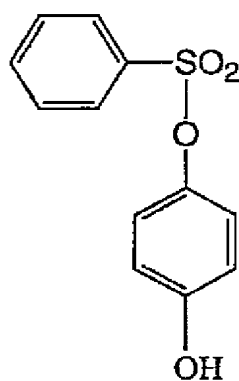
(式(I I)中、R¹～R⁵は水素原子、ハロゲン原子、水酸基または炭素数1～3の直鎖もしくは分岐のアルキル基である。)または次式(I I I)

【化6】

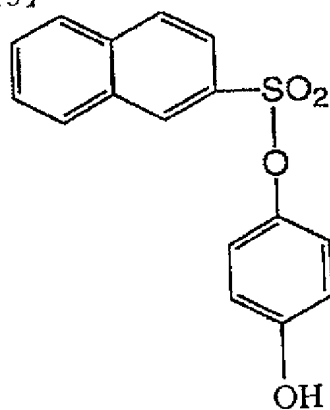
(I I I)



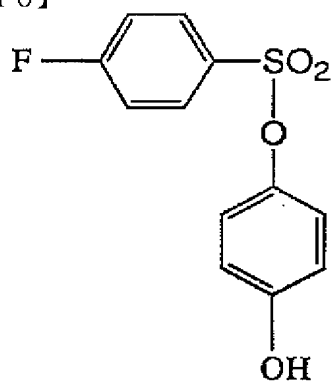
【化 8】



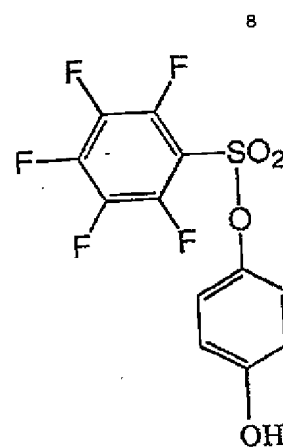
【化 9】



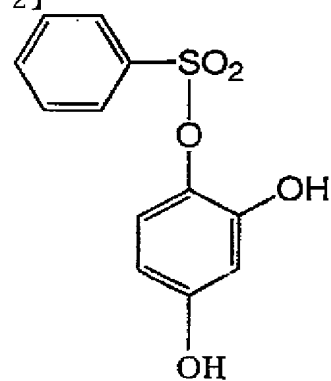
【化 10】



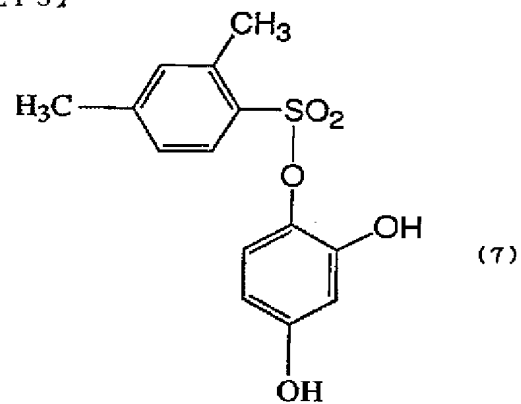
【化 11】



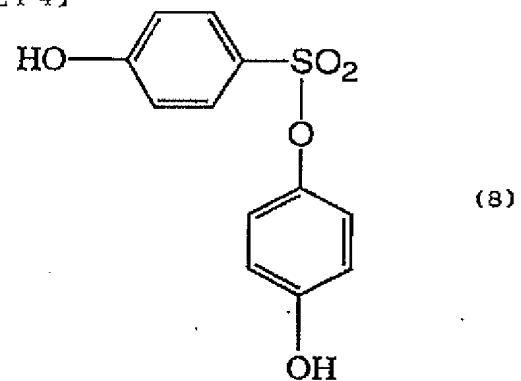
【化 12】



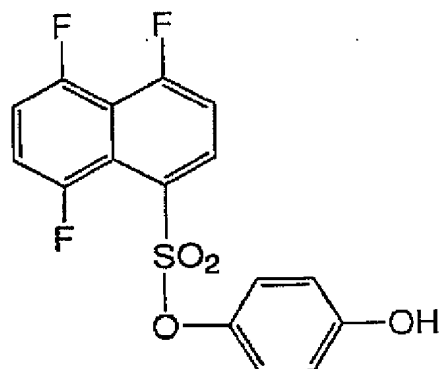
【化 13】



【化 14】



【化 15】



(9)

【0012】これらの化合物を単独または2種類以上組み合わせ用いてもよい。本発明において、PAGとしての多価フェノールの部分スルホン酸エステルの使用割合は、酸分解性基を有する高分子化合物と組み合わせ使用し、アルカリ可溶性フェノール樹脂を併用しない場合には、当該高分子化合物100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部である。アルカリ可溶性フェノール樹脂を併用する場合には、当該アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～40重量部である。この使用割合が0.1重量部未満では感度が低下し、パターン形成が困難となり、50重量部を越えると未露光部の溶解速度が増加し、何れの場合もレジスト性能が低下する。

【0013】本発明で用いられるPAGである多価フェノールの部分スルホン酸エステルは、従来から用いられているPAGで起こる多量配合による露光部の現像残が生じないという優れた性質を有している。このため、従来から用いられているオニウム塩系等のPAGの代わりに上述した多価フェノールの部分スルホン酸エステルを用いれば、従来のPAG添加量より多量に添加することができ、その結果、感度を向上させることが可能である。

【0014】さらに、本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲（通常、多価フェノールの部分スルホン酸エステルに対して20重量%以下、好ましくは10重量%以下程度である）において、上述した化合物以外の、通常PAGとして用いられているものを併用することもできる。併用可能なPAGの具体例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフレートなどのヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキシニウム塩などのオニウム塩；ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、その他ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、スルフェニ

ルハライド化合物などのハロゲン化合物；1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどようなキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステルや1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-1-ジアジド-6-スルホン酸クロライド、1, 2-ベンゾキノン-1-ジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどのキノンジアジド化合物；未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α , α' -ビス（スルホニル）ジアゾメタン化合物；未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α -カルボニル- α' -スルホニルジアゾメタン化合物；未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するスルホン化合物、ジスルホン化合物；カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルなどの有機酸エステル；カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、リン酸アミドなどの有機酸アミド；カルボン酸イミド、スルホン酸イミド、リン酸イミドなどの有機酸イミドが挙げられる。

【0015】（3）アルカリ可溶性フェノール樹脂

本発明において用いられるアルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類との縮合反応生成物、フェノール類とケトン類との縮合反応生成物、ビニルフェノール系重合体、イソプロピルフェノール系重合体、これらのフェノール樹脂の水素添加反応生成物などを混合して使用することができる。

【0016】ここで用いるフェノール類の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、2-*t*-ブチルフェノール、3-*t*-ブチルフェノール、4-*t*-ブチルフェノールなどの一価のフェノール類；2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、4-*t*-ブチルカテコールなどの多価フェノール類；2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-*t*-ブチル-5-メチルフェノール、チモール、イソ

チモールなどの多価フェノールの部分エーテル化物などが例示される。

【0017】アルデヒド類の具体例としては、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、 o -ヒドロキシベンズアルデヒド、 m -ヒドロキシベンズアルデヒド、 p -ヒドロキシベンズアルデヒド、 o -クロロベンズアルデヒド、 m -クロロベンズアルデヒド、 p -クロロベンズアルデヒド、 o -ニトロベンズアルデヒド、 m -ニトロベンズアルデヒド、 p -ニトロベンズアルデヒド、 o -メチルベンズアルデヒド、 m -メチルベンズアルデヒド、 p -メチルベンズアルデヒド、 p -エチルベンズアルデヒド、 p - n -ブチルベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが例示される。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトンなどが例示される。これらの化合物は、単独または2種類以上を組み合わせて用いることもできる。これらの縮合反応生成物は、常法、例えばフェノール類とアルデヒド類またはケトン類とを酸性触媒存在下で反応させることにより得ることができる。

【0018】ビニルフェノール系重合体は、ビニルフェノールの単独重合体およびビニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体から選択されるものであり、イソプロペニルフェノール系重合体は、イソプロペニルフェノールの単独重合体およびイソプロペニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体である。ビニルフェノールやイソプロペニルフェノールと共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、酢酸ビニル、アクリロニトリルやこれらの誘導体などが例示される。共重合体は、周知の方法により得られる。フェノール樹脂の水素添加反応生成物は、常法、例えば上記のフェノール樹脂を有機溶剤に溶解させ、均一系または不均一系触媒の存在下、水素添加を行うことにより得られるものである。水素添加率は、通常0.1~70%、好ましくは1~50%、更に好ましくは3~40%である。水素添加率が70%を越えると樹脂のアルカリ可溶性が低下し、レジスト用の基材高分子として不適当である。これらのアルカリ可溶性フェノール樹脂は、単独でも用いられるが、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0019】本発明のレジスト組成物には必要に応じて、現像性、保存安定性、耐熱性などを改善するために、例えば、スチレンとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体、アルケンと無水マレイン酸との共重合体、ビニルアルコール重合体、ビニルピロリドン重合体、ロジン、シェラックなどを添加することができる。

【0020】本発明に於て、前記樹脂とPAGとからな

るレジスト組成物は、溶剤に溶解させて用いる。溶剤は、一般にレジスト組成物用の溶剤として使用されているものを用いることができ、具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン類； n -プロパノール、 i -プロパノール、 n -ブタノール、 i -ブタノール、 t -ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類； α -オキシプロピオン酸メチル、 α -オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒などが例示され、これらは単独または2種類以上を混合して用いてもよい。

【0021】本発明においては、添加剤としてレジスト組成物に一般に添加されているもの、例えば界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤、低分子フェノール化合物など相溶性のある添加剤を含有させることができる。

【0022】本発明のレジスト組成物はアルカリ現像液として通常、アルカリ水溶液を用いるが、具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリの水溶液；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミンの水溶液；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類の水溶液；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルア

ンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液などが挙げられる。また、必要に応じて、上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤、樹脂の溶解抑制剤などを添加することができる。

【0023】本発明のレジスト組成物を溶剤に溶解させたレジスト溶液をシリコンウエハなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる。このときの塗布方法としては、特にスピンコーティングが賞用される。このようにして得られたレジスト膜にパターンを形成させるための露光で用いられる露光源としては遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、X線、電子線などが挙げられる。更に、露光後に熱処理（露光後バーク）を行うことで、脱保護反応を終結させる。

【0024】

【実施例】以下に参考例、合成例、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0025】（参考例1）3-メチルー2-ブテニルプロモアセテートの合成

3-メチルー2-ブテン-1-オール（0.51mol）、トリエチルアミン51.6g（0.51mol）、ジクロロメタン300mlを1リットルフラスコに仕込み、0℃に冷却した。これを0℃下で攪拌しながら、プロモアセチルプロマイド100.9g（0.50mol）を1時間かけて滴下し、更に室温で3時間攪拌を続けた。得られた反応液から固形分を濾過し、3回水洗後、蒸留し、66.5gの3-メチルー2-ブテニルプロモアセテートを得た。

【0026】（合成例1）4-（3-メチルー2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／4-ヒドロキシスチレン／*n*-ブチルメタクリレート重合体①重合工程

4-ヒドロキシスチレン72.1g（0.60mol）、*n*-ブチルメタクリレート17.0g（0.12mol）、アゾビスイソブチロニトリル1.5g（0.009mol）、ジオキサン150mlを500mlのフラスコに仕込み、窒素気流下、80℃で20時間攪拌を行った。得られた反応液を5リットルのキシレンに投入し、生じた沈澱を濾過した。得られた固形分をジエチルエーテル200mlに溶解させ、3リットルの*n*-ヘキサンに投入し、生じた沈澱を濾過した（再沈操作）。この再沈操作を3回繰り返したのち、乾燥し、23.6gの4-ヒドロキシスチレン／*n*-ブチルメタクリレート重合体を得た。得られた重合体は、GPC分

析の結果、 $M_w = 5,600$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル解析の結果、4-ヒドロキシスチレン／*n*-ブチルメタクリレート重合体の重合比率は68／32であった。

【0027】②修飾工程

さきに得られた4-ヒドロキシスチレン／*n*-ブチルメタクリレート重合体23.6g、アセトン150mlを500mlフラスコに仕込み、溶解させた。これに参考例1で得た3-メチルー2-ブテニルプロモアセテート7.7g（0.037mol）、無水炭酸カリウム6.9g（0.05mol）、ヨウ化カリウム8.3g（0.05mol）を加え、50℃で8時間攪拌を行った。得られた反応液から塩類を除去した後、5リットルの*n*-ヘキサンに投入し、生じた沈澱物を濾過した。得られた固形分をジエチルエーテル100mlに溶解させ、5リットルのヘキサンに投入し、生じた沈澱物を濾過した（再沈操作）。この再沈操作を2回繰り返した後、乾燥し、28.3gの4-（3-メチルー2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／4-ヒドロキシスチレン／*n*-ブチルメタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 5,660$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル解析の結果、4-（3-メチルー2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／4-ヒドロキシスチレン／*n*-ブチルメタクリレートの比率は、23／49／28であった。

【0028】（合成例2）4-（3-メチルー2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／4-ヒドロキシスチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート重合体

①重合工程

2-ヒドロキシエチルメタクリレート15.6g（0.12mol）を用いる他は合成例1①と同様の操作により22.2gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート／4-ヒドロキシスチレン重合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,300$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル解析の結果、4-ヒドロキシスチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート重合体の重合比率は74／26であった。

②修飾工程

さきに得られた4-ヒドロキシスチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート重合体22.2gを用いる他は、合成例1②と同様の操作により、乾燥し、26.5gの4-（3-メチルー2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／4-ヒドロキシスチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,350$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル解析の結果、4-（3-メチルー2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／4-ヒドロキシスチレン／2

ーヒドロキシエチル メタクリレートの比率は、23／52／25であった。

【0029】(合成例3)ビスフェノールーA ビス(3-メチルー2-ブテニルオキシカルボニルメチル)エーテルの合成

3-メチルー2-ブテニルプロモアセテート24.8g (0.12mol)、ビスフェノールーA 11.4g (0.05mol)を300mlフラスコに仕込み、DMF 100mlに溶解させた後、無水炭酸カリウム16.6g (0.12mol)、よう化カリウム19.9g (0.12mol)を添加し、40℃で10時間攪拌を行った。その後反応液を冷却し、塩類のろ過および濃縮を行った。得られた粗生成物をジクロロメタン100mlに溶解させ、5%水酸化カリウム水溶液、飽和食塩水でそれぞれ3回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒溜去を行い、14.7gのビスフェノールーA ビス(3-メチルー2-ブテニルオキシカルボニルメチル)エーテルを得た。

【0030】(実施例1～9、比較例1～2)基材高分子100部、酸発生剤として前記式(1)～(4)で表される化合物を10部または比較例としてトリフェニルスルホニウムトリフレート5部、および合成例3で得た溶解抑止剤を0または40部、フッ素系界面活性剤0、

01部を乳酸エチル440部に溶解させ、0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルター(日本ミリポア社製)で濾過して表1に示す組成のレジスト溶液を調製した。尚、表1中の樹脂の欄のtBu化PVPは、特開平5-249673号公報記載の実施例1の方法に従って調製されたt-ブチルアセテート改質ポリ(4-ビニルフェノール)(GPC分析による重量平均分子量(Mw)は6,000)である。各レジスト溶液をシリコンウエハー上にスピンコートした後、90℃で90秒間のベークを行うことにより膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。このウエハーをKrFエキシマーステッパ(NA=0.45)とテスト用レクチルを用いて露光を行った。ついで、90℃で60秒間のベークを行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現象を行い、ポジ型パターンを得た。結果を表1に示す。尚、感度は、露光直後にベークした場合(表中の「感度①」の欄)と露光後20分経過後にベークした場合(表中の「感度②」の欄)とをそれぞれ測定した。また、解像度およびパターン形状は露光20分経過後ベークの測定データである。

【0031】

【表1】

(表 1)

		レジスト組成			評価結果			
		基材 高分子	酸発生剤	溶解抑 止剤 *1	感度① *2	感度② *2	解像度 *3	パターン 形状*4
実 施 例	1	合成例 1	式 (1)	0 部	1 5	1 5	0.250	良好
	2	合成例 1	式 (2)	0 部	1 4	1 4	0.275	良好
	3	合成例 1	式 (3)	0 部	1 4	1 4	0.250	良好
	4	合成例 1	式 (3)	4 0 部	1 8	1 9	0.275	良好
	5	合成例 2	式 (2)	0 部	1 6	1 6	0.275	良好
	6	合成例 2	式 (3)	0 部	1 5	1 5	0.250	良好
	7	合成例 2	式 (4)	0 部	1 2	1 2	0.275	良好
	8	tBu化PVP	式 (2)	0 部	1 3	1 4	0.275	良好
	9	tBu化PVP	式 (3)	0 部	1 3	1 4	0.250	良好
比 較 例	1	合成例 1	* 5	4 0 部	7	1 8	0.325	不良
	2	合成例 1	* 5	0 部	1 2	2 5	0.350	不良

* 1 溶解抑制剤は合成例 3 で得た化合物の添加量で表示。

* 2 単位は mJ。

* 3 単位は μm 。

* 4 パターン形状は側壁が垂直でボトム部分がきれいな場合を良好、T-トップ形状で側壁が垂直ではなくボトム部分に現像残が多い場合を不良とした。

* 5 酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリプレートを使用。

【0032】この結果から、多価フェノールの部分スルホン酸エステルを PAG として添加したレジスト組成物を用いると PED 安定性がよく、理想的感度、高解像性、および良好なパターン形状が得られることが判った。

【0033】(実施例 10) 基材高分子として合成例 1 で得た樹脂 100 部、酸発生剤として式 (3) の化合物または比較例としてトリフェニルスルホニウムトリプレート (オニウム塩系 PAG) 2 部、5 部、10 部、20 部、または 30 部、フッ素系界面活性剤 0.01 部を乳酸エチル 440 部に溶解させ、0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルター (日本ミリポア社製) で濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を

用いて、実施例 1 と同様の方法によりポジ型パターンを得、現像残の有無を確認した。その結果、多価フェノールの部分スルホン酸エステルは、何れの添加量でもパターンが良好なパターンが得られ、かつ現像残が認められなかったのに対して、オニウム塩系 PAG では 10 部で現像残がかなり認められた。

【0034】

【発明の効果】かくして本発明によれば、感度、解像性、パターン形状などのレジスト特性に優れ、波長の短い遠紫外線や KrF エキシマレーザー光を用いるリソグラフィに適したレジスト材料が得られる。本発明のレジスト組成物は、特に半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 和田 泰昌

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号
日本ゼオン株式会社内